



TRANSLATION OF PARTICULARS OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT

PUBLICATION (KOKAI) NO. 1-69514

Title of the Invention: Preparation of Starting Powder for
Condenser Material

Publication Date: March 15, 1989

Patent Application Number: 62-226524

Filing Date: September 11, 1987

Applicant: Ube Industries Ltd.

Please see the attached English abstract.

RECEIVED
NOV 20 2002
IC 1100 MAIL ROOM



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number **01069514 A**(43) Date of publication of application: **15.03.89**

(51) Int. Cl. **C01G 1/00**
// C01G 25/00
C01G 45/00
C01G 51/00
C04B 35/46

(21) Application number: **62226544**(22) Date of filing: **11.09.87**(71) Applicant: **UBE IND LTD**

(72) Inventor
ODAN KYOJI
MATSUZAKI TOKUO
KURAHASHI MASARU
HAYASHI KOJI

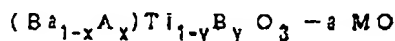
(54) **PREPARATION OF STARTING POWDER FOR
 CONDENSER MATERIAL**

COPYRIGHT (C)1989.JPO&Japio

(57) Abstract

PURPOSE: To conduct high-efficiency production of a powder for condenser materials of high homogeneity and bulk density, being easily sinterable, by calcinating the precipitate formed by bringing the suspension of BaTiO_3 into contact with a solution of the other components and a solution for precipitation.

CONSTITUTION: A suspension of a BaTiO_4 powder of $0.1\text{W}1\mu\text{m}$ particle sizes, having a perovskite structure in a liquid is brought into contact with a solution and/or suspension containing the other components and a precipitant solution such as aqueous ammonia to effect sequential precipitation. Then, the precipitate is washed, filtered, dried and calcined at $500\text{W}1.200^\circ\text{C}$ to give the title powder for condenser material having a perovskite structure of the formula (A is at least one of metals selected from Pb, Ca, Sr, Ce, and La; B is at least one of metals selected from Zr, Sn, Zn, Nb, Mg, Ni, and Co; MO is an metal oxide selected from oxides of Mn, Ta, Co, and Al; $0.2 \leq x < 1$; $0.2y < 0.5$; $0 < a < 0.2$).



⑫ 公開特許公報(A)

昭64-69514

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月15日

C 01 G 1/00
 // C 01 G 25/00
 45/00
 51/00
 C 04 B 35/46

7202-4G
 7202-4G
 7202-4G
 A-7202-4G
 D-7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 コンデンサー材料の原料粉末の製造法

⑮ 特 願 昭62-226544

⑯ 出 願 昭62(1987)9月11日

⑰ 発 明 者 大 段 恭 二 山口県宇部市大字小串1978の5 宇部興産株式会社宇部研
 究所内
 ⑰ 発 明 者 松 崎 徳 雄 山口県宇部市大字小串1978の5 宇部興産株式会社宇部研
 究所内
 ⑰ 発 明 者 倉 橋 優 山口県宇部市大字小串1978の5 宇部興産株式会社宇部研
 究所内
 ⑰ 発 明 者 林 浩 二 山口県宇部市大字小串1978の5 宇部興産株式会社宇部研
 究所内
 ⑰ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

(産業上の利用分野)

1. 発明の名称

コンデンサー材料の原料粉末の製造法

本発明は、コンデンサー材料用のペロブスカイトと金属酸化物との固溶体の原料粉末の製造法に関するものである。

2. 特許請求の範囲

一般式 $(Ba_{1-x}A_x)Ti_{1-y}B_yO_{3-a}MO$
 (ただし、AはPb, Ca, Sr, Ce および La から選ばれる一種以上の金属を示し、BはZr, Sn, Zn, Nb, Mg, Ni および Co から選ばれる一種以上の金属を示し、MOはMn, Nb, Ta, Co および Al の酸化物から選ばれる一種以上の金属酸化物を示し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 < a < 0.2$ である。)で表されるペロブスカイト構造複合酸化物(以下ペロブスカイトという)と金属酸化物との固溶体の原料粉末の製造に際し、粒子径0.1~1 μm のBaTiO₃粉末を液相に懸濁させ、次いで残余の各成分の溶液および/または懸濁液を沈澱形成液と接触させて、逐次的に沈澱を生成させた後、得られた沈澱物を仮焼することを特徴とするコンデンサー材料の原料粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

従来、ペロブスカイトと金属酸化物との固溶体は、コンデンサー材料として広範囲に利用されている。最近この性能をより高度にすることが望まれており、その要請に対応できる易焼結性、均一性、高密度で、かつ低コストのペロブスカイトと金属酸化物との固溶体の原料粉末が要望されている。

(従来技術およびその問題点)

従来、ペロブスカイトと金属酸化物との固溶体の製造方法としては、乾式法が知られており、以下の2つの手法がある。

- (1) ペロブスカイト粉末を乾式法、共沈法等により合成し、次いでペロブスカイト粉末と金属酸化物粉末を乾式で混合し、混合物を仮焼する方法。
- (2) ペロブスカイトの構成原料成分の化合物と金属酸化物粉末を乾式で混合し、混合物を仮焼す

る方法。

しかしながら、いずれの方法も、得られた 末が組成的に均一になり難く、また優れた機能も発現しにくい。さらに粉末の粒径が大きくなりがちで、焼結性も十分でない。

(発明の目的)

本発明の目的は、従来の乾式法における欠点をなくすることができる方法、さらには湿式法によって易焼結性、均一性、低コスト、高密度で、かつ高機能を発現するペロブスカイトと金属酸化物との固溶体の原料粉末を効率よく製造することができる方法を提供することである。

(問題点を解決するための技術的手段)

本発明者等は前記目的を達成すべく鋭意研究の結果、本発明に到った。

本発明は、一般式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x)\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3 - a\text{MO}$ (ただし、AはPb, Ca, Sr, Ce および La から選ばれる一種以上の金属を示し、BはZr, Sn, Zn, Nb, Mg, Ni および Co から選ばれる一種以上の金属を示し、MOはMn, Nb, Ta, Co お

で好ましくない。

前記一般式に示す、 BaTiO_3 を主体とするコンデンサー材料においては、Ba へのA成分の固溶状態、Ti へのB成分の固溶状態および BaTiO_3 へのMOの固溶状態がコンデンサーの誘電率および誘電率の温度変化に大きく影響を与える。そして、 BaTiO_3 の粒子形状、結晶形態がこれらの成分の固溶状態に影響することがわかった。

本発明においては、粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ で、ペロブスカイト構造を持つ BaTiO_3 粉末を用いることにより、電気特性を改善することができる。

本発明の BaTiO_3 粉末は、湿式法により、Ba 成分とTi 成分の溶液を沈澱形成液と接触させて、沈澱物を生成させ、これを 1000°C 以上で熱処理するか、あるいは乾式法により、Ba とTi の酸化物を混合し、これを 1000°C 以上で熱処理した後、 $1 \mu\text{m}$ 以下に粉碎することにより得られる。

本発明においては、前記 BaTiO_3 粉末を液

およびAの酸化物から選ばれる一種以上の金属酸化物を示し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 < a < 0.2$ である。) で表されるペロブスカイトと金属酸化物との固溶体の原料粉末の製造に關し、粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の BaTiO_3 粉末を液相に懸濁させ、次いで残余の各成分の溶液および/または懸濁液を沈澱形成液と接触させて、逐次的に沈澱を生成させた後、得られた沈澱物を仮焼することを特徴とするコンデンサー材料の原料粉末の製造法に關する。

本発明における、一般式

$(\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x)\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3 - a\text{MO}$ で表されるペロブスカイトと金属酸化物との固溶体のA成分はPb, Ca, Sr, Ce および La から選ばれる一種以上の金属であり、B成分はZr, Sn, Zn, Nb, Mg, Ni, Co から選ばれる一種以上の金属であり、MOはMn, Nb, Ta, Co およびAの酸化物から選ばれる一種以上の金属酸化物であり、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 < a < 0.2$ である。yが0.5以上またはaが0.2以上では特性的に問題となるの

相に十分に分散させ、残余の各成分の溶液および/または懸濁液を沈澱形成液と接触させて、逐次的に沈澱を生成させる。この場合、不足のBaまたはTi成分も沈澱させる。各成分の溶液および/または懸濁液を調整するための各成分の化合物としては、特に限定されないが、それらの水酸化物、炭酸塩、オキシ塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物等の無機塩、酢酸塩、しょう酸塩等の有機酸塩、酸化物等から適宜選択される。これらは一般に水溶液として使用されるが水に可溶でない場合には酸を添加して可溶せればよく、不溶原料については懸濁液として使用してもよい。また水溶液のかわりにアルコール溶液を使用してもよい。

沈澱形成液としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、しょう酸、しょう酸アンモニウム、苛性アルカリ、アルキルアミン等の溶液が挙げられる。アルキルアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンなどの低級アルキル基を有する第一アミン、シクロヘキシルアミンの如き第一ア

ミン、ジメチルアミン、ジエチルアミンなどの低級アルキル基を有する第二アミン、トリエチルアミンの如き低級アルキル基を有する第三アミンを挙げることができる。

本発明においては、粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の BaTiO_3 粉末に残余の各成分の溶液および/または懸濁液を沈澱形成液と接触させて、逐次的に沈澱を生成させる。このように BaTiO_3 の微粉末に残余の成分を沈澱させることにより、各沈澱物の一次粒子の形状は不均一であるが、その凝集体である二次粒子の形状は均一であり、しかも二次粒子の大きさはサブミクロン程度の適度の粒子径となり分散性の良いものとなる。

残余の成分の沈澱を生成するには沈澱形成液を攪拌しながら、沈澱形成液に、残余の成分の溶液および/または懸濁液を添加してもよく、その反対に添加してもよい。添加に際しては液を十分に攪拌しながら行うことが好ましい。

また沈澱の生成に際し、例えば一つの成分の沈澱を生成した後、陰イオンを除去するために水洗

した後、沈澱物を新しい水またはアルコール中に分散して、さらに他成分の溶液と沈澱形成液を添加して沈澱を生成してもよい。

前記方法により得られた沈澱物は通常の洗浄方法により水等で洗浄して、尹別、乾燥した後、仮焼する。乾燥は、大気圧下で行っても減圧下で行ってもよい。

仮焼温度としては、過度に低いと沈澱物の脱水、熱分解が不十分であり、また過度に高いと粉末が粗大化するので、通常、仮焼温度は $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲が好適である。

(実施例)

以下に実施例および比較例を示し、さらに詳しく本発明について説明する。

実施例1

$\text{BaTiO}_3 - 0.03\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.02\text{Co}_2\text{O}_3$
 しょう酸 3.78g を水 1000ml に溶解し、さらに 28% アンモニア水 100ml を加えた。これに硝酸バリウム $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] 49.66\text{g}$ を水 1000ml に溶解した溶液とチタンテトラ

ゾプロポキシド $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4] 54.00\text{g}$ をエタノール 500ml に溶解した溶液を攪拌しながら加えた。得られた沈澱物を尹過、洗浄し、乾燥後 1000°C で熱処理した。得られた粉末は、すべてペロブスカイト構造を示し、粒子径は $0.3 \mu\text{m}$ であった。

この粉末を水に懸濁させ、さらに、五塩化ニオブ $(\text{NbCl}_5) 3.2419\text{g}$ をエタノール 100ml 中に溶解した溶液を攪拌しながら加えた。

得られた沈澱物をイオン交換水 3l でデカンテーションを5回繰返して洗浄した。次いで沈澱物を含む溶液に、ジエチルアミン 7.5g を水 100ml に加えた溶液を加え、さらに水を加えて全量を 1.5l とした。次に硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 23.280\text{g}$ を水 100ml に溶解した溶液を攪拌しながら滴下した。この沈澱物をイオン交換水で洗浄し、尹過、乾燥した後、 900°C で2時間仮焼した。得られた粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径は $0.5 \mu\text{m}$ 程度で粒度分布はシャープで均一なものであった。

この粉末にポリビニルアルコールを 0.8 重量%添加して $1\text{t}/\text{cm}^2$ で成型し、 1300°C で2時間焼成した。得られた焼結体の密度は $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ であった。さらに、この焼結体に銀ペーストを塗布後、 600°C で焼付けして、室温で電気特性を測定したところ、比誘電率 3350 、 $\tan \delta 0.52\%$ 、比誘電率の $-25^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}$ 間の温度特性は 25°C での値を基準に $+10 \sim -12\%$ であった。また焼結体の抗折力強度を測定したところ、 $1200\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。焼結体の粒界の大きさは $5 \mu\text{m}$ であった。

比較例1

実施例1と同じ組成となるように酸化チタン $(\text{TiO}_2) 37.95\text{g}$ 、炭酸バリウム $(\text{BaCO}_3) 93.74\text{g}$ 、酸化ニオブ $(\text{Nb}_2\text{O}_5) 3.9872\text{g}$ および酸化コバルト $(\text{Co}_2\text{O}_3) 16.586\text{g}$ を秤取り、これらに水を加えてボールミルで十分に混合した後、尹過、乾燥し、これを 1150°C で2時間仮焼した。得られた粉末の粒径は約 $3 \mu\text{m}$ であり $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の広い粒度分布があった。次

いで、この粉末を実施例1と同様にして成型、焼成した。得られた焼結体の電気特性を測定したところ、比誘電率2150、 $\tan \delta$ 1.3%、比誘電率の温度特性は+24~-13%であった。また焼結体の密度は5.65 g/cm³であり、抗折力強度は、780 kg/cm²、焼結体の粒界の大きさは15 μ mであった。

比較例2

実施例1と同じ組成となるように市販のチタン酸バリウム (BaTiO_3) (粒径2 μ m) 11.079 g、酸化ニオブ (Nb_2O_5) 3.9872 gおよび酸化コバルト (Co_2O_3) 1.6586 gを秤取り、これらを実例1と同様にして混合、仮焼、成型、焼成した。得られた焼結体の電気特性を測定したところ、比誘電率1870、 $\tan \delta$ 1.2%、比誘電率の温度特性は+20~-17%であった。また焼結体の密度は5.60 g/cm³であり、抗折力強度は、750 kg/cm²、焼結体の粒界の大きさは11 μ mであった。

第1表

例	組成
実施例2	Ba 0.93 Sr 0.07 Ti O ₃ - 0.03 Ta ₂ O ₅ - 0.02 Mn O ₂
比較例3	Ba 0.90 Ce 0.10 Ti O ₃ - 0.03 Mn O ₂
実施例3	Ba 0.92 Pb 0.08 Ti O ₃ - 0.03 Nb ₂ O ₅
比較例4	Ba 0.93 Ca 0.07 Ti 0.93 Sn 0.07 O ₃ - 0.03 Nb ₂ O ₅ - 0.02 Co ₂ O ₃
実施例4	Ba 0.90 Ca 0.10 Ti 0.9 Co 0.03 Nb 0.07 O ₃ - 0.03 Mn O ₂
比較例5	Ba 0.85 Sr 0.15 Ti 0.8 Zn 0.07 Nb 0.13 O ₃ - 0.03 Mn O ₂
実施例5	Ba 0.85 Ca 0.15 Ti 0.9 Ni 0.015 Co 0.015 Nb 0.07 O ₃ - 0.03 Nb ₂ O ₅
比較例6	Ba 0.96 La 0.04 Ti 0.9 Co 0.03 Nb 0.07 O ₃ - 0.03 Mn O ₂
実施例6	Ba 0.94 Ce 0.06 Ti 0.9 Mg 0.04 Nb 0.06 O ₃ - 0.03 Co ₂ O ₃
比較例7	
実施例7	
比較例8	
実施例8	
比較例9	
実施例9	
比較例10	
実施例10	
比較例11	

第2表

例	平均粒径 μ m	焼成温度 $^{\circ}\text{C}$	密度 g/cm ³	比誘電率	$\tan \delta$ (%)	抗折力強度 kg/cm ²	温度特性 -25~125 $^{\circ}\text{C}$	焼結体粒界寸法 μ m
実施例2	0.2	1300	5.8	3400	0.7	1220	+7~-11	5
比較例3	3.5	"	5.5	3240	3.8	680	+25~-15	13
実施例3	0.4	"	5.9	5680	0.8	1150	+10~-14	4
比較例4	3.0	"	5.6	4230	3.7	650	+30~-18	20
実施例4	0.4	1250	6.1	3450	0.4	1290	+6~-10	3
比較例5	2.5	"	5.8	3060	4.5	720	+22~-16	10
実施例5	0.5	1300	5.8	3750	0.5	1300	+8~-9	6
比較例6	3.5	"	5.4	3250	2.3	700	+33~-20	18
実施例6	0.8	1250	6.0	4300	0.9	1250	+11~-10	5
比較例7	2.0	"	5.7	4280	5.1	620	+28~-20	15
実施例7	0.4	"	6.1	4350	1.0	1180	+10~-8	3
比較例8	2.5	"	5.6	4050	4.4	550	+22~-25	21
実施例8	0.5	"	6.0	4450	1.1	1170	+12~-9	4
比較例9	3.0	"	5.6	4120	2.8	650	+20~-17	10
実施例9	0.5	1300	5.9	3620	0.8	1150	+10~-11	5
比較例10	2.0	"	5.5	3150	2.6	810	+25~-18	15
実施例10	0.6	"	5.9	4250	0.7	1210	+12~-10	4
比較例11	3.5	"	5.4	3760	1.9	750	+20~-17	18

実施例2~10

実施例1と同様な方法により第1表に示す組成のものを製造した。得られた粉末および焼結体の特性評価結果を第2表に示す。

比較例3~11

実施例2~10に対応する組成物を比較例1と同様な方法により乾式法で製造した。得られた粉末および焼結体の特性評価結果を第2表に示す。

(発明の効果)

一般式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x)\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3 - a\text{MO}$
(ただし、AはPb, Ca, Sr, CeおよびLaから選ばれる一種以上の金属を示し、BはZr, Sn, Zn, Nb, Mg, NiおよびCoから選ばれる一種以上の金属を示し、MOはMn, Nb, Ta, CoおよびAlの酸化物から選ばれる一種以上の金属酸化物を示し、 $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 0.5$, $0 < a < 0.2$ である。)で表されるペロブスカイトと金属酸化物との固溶体の原料粉末の製造に際し、粒子径0.1~1 μ mのBaTiO₃粉末を液相に懸濁させ、残余の各成分の溶液および/または塩溶液を沈澱

形成液と接触させて、逐次的に沈澱を生成させると、沈澱生成時に凝集、もしくは乾燥、仮焼時に凝結を起こしにくく、高嵩密度で易焼結性であり、高機能を発現する粉末を再現性よく製造することができる。

また本プロセスでは各相が高度に相互分散しており、従ってこのものを仮焼したものは粒度分布が狭く、粒子も揃っており、しかも組成的にも十分な均一性が達成される。さらにプロセスが簡単であることに由来して、再現性良く低コストで易焼結性で高機能を発現する粉末が得られる等の優れた効果を有する。

特許出願人 宇部興産株式会社